

本発明の別の目的は反射層に低融点金属またはブロンズ光沢をもつ色素を使用することにより、さらに高い記録感度を得ることである。

本発明の光学的情報記録媒体は、基板上に反射層および吸収層を任意の順序で積層してなるものであつて、前記反射層が低融点金属またはブロンズ光沢をもつ色素からなりそして前記吸収層がアントラキノン構造またはインダンスレン構造を有する化合物あるいは酸化合物と他の成分との組合せからなることを特徴とするものである。本発明の光学的情報記録媒体は基本的には基板、反射層および吸収層から構成されるものであるが、目的に応じて保護層、下引き層などの他の層を設けることもできる。

本発明に用いられる低融点金属としては、Bi、Te、Se、Sn、Ge、In、As、Pb、Znなどの比較的低融点を示す金属あるいはそれらの合金をあけ

- 3 -

ジアニソール置換ペリレン、O.I.ソルベントブルー、マゼンタベース、鉛フタロシアニン、O.I.ダイレクトブルー108(O.I.51320)、6-アミノ-3-ヒドロキシ-9-(2-カルボキシフェニル)-キサントリウムクロリド、O.I.グアットブルー1(O.I.7300)およびメチレンブルーなどがある。本発明においては上記色素を複数個組み合わせることもできる。また、本発明におけるブロンズ光沢をもつ色素は例えば蒸着または溶剤塗布法により基板上に10~1000nmの厚さで適用される。

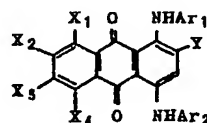
本発明における吸収層として用いられる化合物は下記の構造式(I)および(II)で表わされるアントラキノン骨格またはインダンスレン骨格上に種々の置換基を有するものである。

(a) 構造式(I)

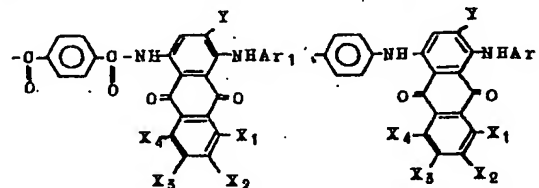
- 5 -

ることができる。前記金属またはそれらの合金は例えば蒸着法やスパッタ法によつて基板上に10~1000nmの厚さで適用することができる。また、ブロンズ光沢をもつ色素としては、シアニン系またはメロシアニン系色素、トリフェニルメタン系染料、キサントゲン系染料、ナフトキノニン系色素、スクワオレニウム系色素、フタロシアニン系染料、ペリレン染料、およびジオキサジン化合物などを適宜選択使用できる。その例には、2-(7-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリニリデン)-1,3,5-ヘプタトリエン)-3-エチルベンゾチアゾリウムクロリド、2,4-ビス-(2,4,6-トリヒドロキシフェニル)-1,3-シクロブタジエネダイリウム-1,3-ジチオレート、1,3-ビス-(3-エチル-ベンゾチアゾリニリイデン-(2-メチル)-フェナレニウムテトラフルオロボレート、N,N'-

- 4 -



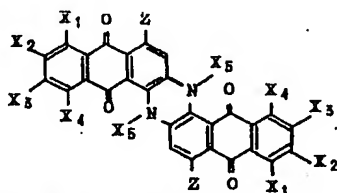
(式中、X₁、X₂、X₃およびX₄はそれぞれ水素、アルキル基、ヒドロキシル基、ニトロ基、アミノ基、シアノ基およびハロゲンを表わし、Yは水素およびスルホネート基を表わし、Ar₁は水素、フェニル基、ナフチル基およびそれらのスルホン化物および塩を表わしそして前記フェニル基はアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、メチルチオ基、ハロゲンおよびフェニルカルボニル基によつて置換されていてもよくそしてAr₂は水素、フェニル基、



- 5 -

およびそれらのスルホン化物および塩を要わし
そして前記フェニル基はアルキル基、アルコキ
シ基、アミノ基、アルキルカルボニル基、フェ
ニルカルボニル基およびハロゲンによつて置換
されていてもよい。

(b) 構造式(II)



(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は上記と同じ意味
を有し、 X_5 は水系 $-NH-Ar_1$ および $-B-Ar$ を表わ
し、 Z は水系、 $-NH-Ar_1$ および $-B-Ar_1$ を表わし
そして Ar_1 は上記と同じ意味を有する)。

特に、構造式(II)のようにインダンスレン骨格
をもつ化合物は極大吸収波長が800nm付近で
あるため、半導体レーザー用の材料としては最

- 7 -

酸ナトリウム - 4 - アニリノ - 1 - アントラキ
ノリルアミノ) ペンゼン、1,4 - ビス(4 - (4
- スルホン酸ナトリウム - フェニルアミノ) -
1 - アントラキノリルアミノ) ペンゼン、1,4
- ビスアニリノアントラキノ、1,4 - ビス(4
- メチルフェニルアミノ) アントラキノ、1,4
- ビス(4 - メトキシフェニルアミノ) アント
ラキノ、1,4 - ビス(4 - アミノフェニルア
ミノ) アントラキノ、1,4 - ビス(4 - ペン
ゾイルフェニルアミノ) アントラキノ、1,4
- ビス(4 - クロロフェニルアミノ) アントラ
キノ、1,4 - ビス(4 - アセチルフェニルア
ミノ) アントラキノ、1,4 - ビス(ナフタル
アミノ) アントラキノ、1,4 - ビス(4 - ス
ルホン酸ナトリウムフェニルアミノ) アントラ
キノ、1,4 - ビス(3 - スルホン酸ナトリウ
ム - 4 - メチルフェニルアミノ) アントラキノ

- 9 -

適である。

上記構造式(I)および(II)で表わされるアントラ
キノ誘導体の例を以下に示す。

1 - アミノ - 4 - (4 - スルホン酸フェニル
アミノ) - 6,7 - ジニトロアントラキノナト
リウム塩、1 - アニリノ - 2 - スルホン酸ナト
リウム塩 - 4 - (4 - メチルフェニルアミノ)
アントラキノ、8,17 - ビス - (4 - メトキシ
フェニルアミノ) - インダンスレン、1,4 - ビ
ス(3 - スルホン酸ナトリウム - 4 - メトキシ
フェニルアミノ) - 6,7 - ジシアノアントラキ
ノン、1,4 - ビス(3 - スルホン酸ナトリウム
- 4 - クロロフェニルアミノ) - 5,8 - ジクロ
ロアントラキノ、1 - (2 - メチルフェニル
アミノ) - 2 - スルホン酸ナトリウム - 4 -
(4 - アミノフェニルアミノ) - 6,7 - ジニト
ロアントラキノ、1,4 - ビス(3 - スルホン

- 8 -

ン、1,4 - ビス(3 - スルホン酸 - 4 - メトキ
シフェニルアミノ) アントラキノ、1,4 - ビ
スアニリノ - 6,7 - ジニトロアントラキノ、
1 - アニリノ - 4 - (4 - メチルフェニルアミ
ノ) - 6,7 - ジニトロアントラキノ、1,4 -
ビス(4 - スルホン酸ナトリウムフェニルアミ
ノ) - 6,7 - ジシアノアントラキノ、1 - ア
ニリノ - 4 - (4 - ニトロフェニルアミノ) ア
ントラキノ、1 - (4 - メトキシフェニルア
ミノ) - 4 - (4 - ニトロフェニルアミノ) ア
ントラキノ、テレフタルアミド、 N,N' - ビス
- (2 - ブロモ - 4 - (2 - メチルチオアニリ
ノ) - 1 - アントラキノリル)、1 - (4 - ス
ルホン酸ナトリウムフェニルアミノ) - 4 - (4
- メチル - 3 - スルホン酸ナトリウムフェニル
アミノ) - 5,8 - シシアノアントラキノ、1,4
- ビス(4 - メチルフェニルアミノ) - 6,7 -

- 10 -

ジクロロアントラキノ、1,4 - ビス (4 - エ
トキシフエニルアミノ) - 6,7 - ジエトロアン
トラキノ、8,17 - ビス (4 - メチルフエニル
アミノ) インダンスレン、8,17 - ビス (4 - ク
ロロフエニルアミノ) インダンスレン、2,3,11,12
- テトラニトロ - 8,17 - ビスアニリノインダ
ンスレン、6,15 - ビス (2 - メチルチオフエニル
アミノ) インダンスレン、6,15 - ビス - (3,5
- ジメトキシフエニルアミノ) インダンスレン、
8,17 - ビス (アニリノ) インダンスレン、8,17
- ビス (4 - スルホン酸ナトリウムフエニルア
ミノ) インダンスレン、8,17 - ビスフエニルチ
オインダンスレン、8,17 - ビス (2 - メトキシ
フエニルアミノ) インダンスレン、8,17 - ビス
(3 - メトキシフエニルアミノ) インダンスレ
ン、8,17 - ビス (2 - メチルフエニルアミノ)
インダンスレン、8,17 - ビス (3 - メチルフエ

- 11 -

ニルアミノ) インドンスレン、8,17-ビス(2-クロロフェニルアミノ) インドンスレン、8,17-ビス(3-クロロフェニルアミノ) インドンスレン、8,17-ビス(2-メチルチオフェニルアミノ) インドンスレン、8,17-ビス(3-メチルチオフェニルアミノ) インドンスレン、8,17-ビス(4-メチルチオフェニルアミノ) インドンスレン、8,17-ビス(4-フェニルチオフェニルアミノ) インドンスレン、8,17-ビス(2,5-ジメトキシフェニルアミノ) インドンスレン、8,17-ビス(4-メチル-2-クロロフェニルアミノ) インドンスレン、8,17-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルアミノ) インドンスレン、8,17-ビス(1-ナフチルアミノ) インドンスレン、8,17-ビス(2-ナフチルアミノ) インドンスレン、8,17-ビス(2-メトキシフェニルチオ) インドンスレン、8,17-ビス

- 12 -

ス(4-フェニルフェニルアミノ)インダンス
レン、8,17-ビス(2-メトキシ-4-スルホ
ン酸ナトリウムフェニルアミノ)インダンスレ
ン、8,17-ビス(3-メトキシ-4-スルホン
酸ナトリウムフェニルアミノ)インダンスレン、
8,17-ビス(4-メトキシ-2-スルホン酸ナ
トリウムフェニルアミノ)インダンスレン、8,17
-ビス(2-メチル-4-スルホン酸ナトリウ
ムフェニルアミノ)インダンスレン、8,17-ビ
ス(3-メチル-4-スルホン酸ナトリウムフ
エニルアミノ)インダンスレン、8,17-ビス(4
-メチル-2-スルホン酸ナトリウムフェニル
アミノ)インダンスレン、8,17-ビス(2-メ
チルチオ-4-スルホン酸ナトリウムフェニル
アミノ)インダンスレン、8,17-ビス(3-メ
チルチオ-4-スルホン酸ナトリウムフェニル
アミノ)インダンスレン、8,17-ビス(4-メチ

- 13 -

ルチオ - 2 - スルホン酸ナトリウムフェニルア
ミノ) インダンスレン、8,17 - ビス (4 - (4
- スルホン酸ナトリウムフェニルチオ) フェニ
ルアミノ) インダンスレン、8,17 - ビス (2,5
- ジメトキシ - 4 - スルホン酸ナトリウムフェ
ニルアミノ) インダンスレン、8,17 - ビス (1
- (4 - スルホン酸ナトリウムナフチル) アミ
ノ) インダンスレン、8,17 - ビス (2 - (4 -
スルホン酸ナトリウムナフチル) アミノ) イン
ダンスレン、8,17 - ビス (4 - ヒドロキシフェ
ニルアミノ) インダンスレン、8,17 - ビス (3
- ヒドロキシフェニルアミノ) インダンスレン、
8,17 - ビス (2 - ヒドロキシフェニルアミノ)
インダンスレン、6,15 - ビス (2 - クロロフェ
ニルアミノ) インダンスレン、6,15 - ビス (3
- クロロフェニルアミノ) インダンスレン、6,15
- ビス (4 - クロロフェニルアミノ) インダ

- 14 -

スレン、6,15-ビス(2-メチルフエニルアミノ)インダンスレン、6,15-ビス(3-メチルフエニルアミノ)インダンスレン、6,15-ビス(4-メチルフエニルアミノ)インダンスレン、6,15-ビス(4-クロロ-2-メチルフエニルアミノ)インダンスレン、6,15-ビス(3-(メチルチオ)フェニルアミノ)インダンスレン、6,15-ビス(2-(メチルチオ)フェニルアミノ)インダンスレン、6,15-ビス(2-メトキシフェニルアミノ)インダンスレン、6,15-ビス(3-メトキシフェニルアミノ)インダンスレン、6,15-ビス(4-メトキシフェニルアミノ)インダンスレン、6,15-ビス(4-エトキシフェニルアミノ)インダンスレン、6,15-ビス(1-ナフチルアミノ)インダンスレン、6,15-ビス(2-ナフチルアミノ)インダンスレン、6,15-ビス(4-(フェニルチオ)フェニルア

-15-

トリウム-フェニルアミノ)インダンスレン、6,15-ビス(4-アミノフェニルチオ)インダンスレン、6,15-ビス(4-メチルフエニルチオ)インダンスレン、6,15-ビス(4-スルホン酸ナトリウム-フェニルチオ)インダンスレン。

本発明における吸収層は上述したようにアントラキノン構造またはインダンスレン構造を有する化合物単独またはそれらと他の成分(他の色素を含めて)との組合せによつて構成される。吸収層は、上記化合物を溶媒に溶解させ塗布する方式や、蒸着する方式、樹脂溶液と混合して塗布する方式、他の色素との共蒸着方式、他の色素との混合溶液を塗布する方式、他の色素とともに樹脂溶液に溶解させて塗布する方式などによつて形成される。その際、樹脂としては、PVA、PVP、ポリビニルブチラール、ポリカーボ

-17-

ミノ)インダンスレン、6,15-ビス(2-クロロ-4-スルホン酸ナトリウムフェニルアミノ)インダンスレン、6,15-ビス(3-クロロ-4-スルホン酸ナトリウムフェニルアミノ)インダンスレン、6,15-ビス(4-クロロ-2-スルホン酸ナトリウムフェニルアミノ)インダンスレン、6,15-ビス(2-メチル-4-スルホン酸ナトリウム-フェニルアミノ)インダンスレン、6,15-ビス(3-メチル-4-スルホン酸ナトリウム-フェニルアミノ)インダンスレン、6,15-ビス(4-メチル-3-スルホン酸ナトリウム-フェニルアミノ)インダンスレン、6,15-ビス(2-メトキシ-4-スルホン酸ナトリウム-フェニルアミノ)インダンスレン、6,15-ビス(3-メトキシ-4-スルホン酸ナトリウム-フェニルアミノ)インダンスレン、6,15-ビス(4-メトキシ-2-スルホン酸ナ

-16-

ネートなど既知のものが用いられ、樹脂に対する上記化合物の量は重量比で0.01以上であることが望ましい。また、他の色素としては別の種類のアントラキノン誘導体でもよいし、トリアールメタン系色素、アゾ染料など半導体レーザーの波長域以外に吸収をもつものを用いたほうが、半導体レーザーだけでなくHe-Neレーザーなどでも記録ができる媒体が得られるので好適である。吸収層の厚さは0.01~1μm好ましくは0.05~0.5μmの範囲である。

次に、図面を参照して本発明の光学的情報記録媒体の構成例を以下に示す。

第1図は本発明の記録媒体の基本構成を示す概念図であつて、基板1上に反射層2を設け、さらにその上に吸収層3を設けたものである。基板としては、ガラスおよびプラスチック例えばアクリル、ポリカーボネートなど透明なもの

-18-

が用いられる。また、下引き層 4 や、保護層 5 の両方もしくはそのいずれかを設けても何らさしつかえはない。第 2 図にはその両方を設けた例を示した。情報の記録は、基板を通して行なわれる。

また、第 3 図に示したような構成も可能であり、基板 1 上に吸収層 3 を設けさらにその上に反射層 2 を設けたものである。この場合、基板としては、ガラスおよびプラスチック例えばアクリル、ポリカーボネートなどのほかに、鉄、アルミニウムなどの金属も使用できる。また、下引き層 4 や保護層 5 を両方とももしくはそのいずれかを設けても何らさしつかえない。第 4 図にはその両方を設けた例を示した。情報の記録は、反射層の側から行なわれる。反射層が基板側にある場合は、第 5 図に示したように 2 枚を背中合わせとしたような構成も可能である。

- 19 -

この記録媒体に、照射面エネルギー 8 mW およびビーム径 1.6 μm の半導体レーザー光を照射して 1 MHz の信号を記録した。

ピットあたりの記録閾値は 0.6 nJ/ピットでありそしてピット径は 1.3 μm であつた。

実施例 2

ガラス板に、ポリビニルブチラールを 1.5 μm の厚さに塗布して下引き層とした。この基板に、Ba および Bn を 2 : 1 の割合になるように共蒸着して厚さ 100 nm の反射層を得た。さらに、この上に、

ポリビニルアルコール	0.5 g
水	10 g
8,17-ビス(2-メトキシ-4-スルホンフェニルアミノ)インダンスレン	0.3 g

の組成よりなる溶液を回転塗布して光吸収層を得た。

- 21 -

情報の記録はレーザーなどの高エネルギービームのスポットを反射層の側から照射することによりなされ、吸収された熱により記録層に穴があき記録がなされる。もちろん、吸収層の側からの記録も可能である。また、情報の読出しは低出力レーザービームを照射し、反射光量の変化により検出することができる。

以下に実施例によつて本発明をさらに詳しく説明するがこれに限定するものではない。

実施例 1

アクリル板に、Te を厚さ 100 nm に蒸着して反射層を得た。さらに、この上に 8,17-ビス(4-フェニルフェニルアミノ)インダンスレンを厚さ 150 nm に蒸着し光吸収層とした。

こうして得られた記録媒体の 800 nm における反射率および透過率はそれぞれ 43% および 2% であつた。

- 20 -

こうして得られた記録媒体の 800 nm における反射率および透過率はそれぞれ 37% および 1% であつた。

この記録媒体に実施例 1 と同様にして情報を記録したところ、記録閾値 0.7 nJ/ピットで直径 1.4 μm のピットが形成された。

実施例 3

アクリル板に、厚さ 70 nm の $\text{As}_{10}\text{B}_{930}\text{Te}_{60}$ 蒸着膜を設け、反射層とした。さらに、この上に

1,4-ビス-(4-メトキシフェニルアミノ)-6,7-ジシアノアントラキノン	1 g
--	-----

ジクロロエタン	10 g
---------	------

の組成よりなる溶液を回転塗布して光吸収層を得た。

こうして得られた記録媒体の 800 nm における反射率および透過率は、それぞれ 33% および 12% であつた。

- 22 -

特開昭58-224448 (8)

実施例	反 射 層	形成方法	光 吸 収 層	形成方法	反射率(800 nmにおける)	透過率(800 nmにおける)	記録閾値
6	1,3-ビス-(3-エチル-ベンズ-チアゾリニリデン-(2-メチル)-フエナレニウムテトラフルオロボレート	塗布 (溶媒:水)	6,15-ビス-(3,5-ジメトキシフェニル-アミノ)インダンスレン	蒸着	22%	4%	0.5 nJ/pit
7	N,N'-ジアニソール置換ペリレン	蒸着	8,17-ビス[4-(4-スルホン酸ナトリウム-フェニルチオ)フェニルアミノ]インダンスレン	塗布 (溶媒:水)	26	4	0.5
8	O.I.ソルベントブルー	塗布 (溶媒:水)	8,17-ビス-(4-メトキシフェニルアミノ)インダンスレン	蒸着	20	2	0.4
9	マゼンタベース	塗布 (溶媒:ジクロルメタン)	8,17-ビスアニリノインダンスレン	蒸着	28	3	0.6
10	鉛フタロシアニン	蒸着	1-(2-メチルフェニルアミノ)-2-スルホン酸ナトリウム-4-(4-アミノフェニルアミノ)-6,7-ジニトロ-アントラキノ	塗布 (溶媒:水)	18	7	0.8
11	O.I.ダイレクトブルー108 (O.I.S1320)	塗布 (溶媒:水)	8,17-ビス(2-メチルチオフェニルアミノ)-インダンスレン	蒸着	24	3	0.6
12	6-アミノ-3-ヒドロキシ-9-(2-カルボキシフェニル)-キサンチリウムクロリド	塗布 (溶媒:ジクロルエタン)	8,17-ビス(4-スルホン酸ナトリウム-フェニル)インダンスレン/PVA	塗布 (溶媒:水)	23	16	1.1
13	O.I.ウツトブルー1 (O.I.73000)	蒸着	8,17-ビス(1-ナフチルアミノ)-インダンスレン	蒸着	25	2	0.6
14	メチレンブルー	塗布 (溶媒:水)	8,17-ビスアニリノインダンスレン	蒸着	28	3	0.7

- 26 -

実施例 15

表面硬化したアクリル板に8,17-ビス(4-フェニルアミノ)インダンスレンを厚さ100 nmに蒸着し光吸収層を得た。さらに、この上にB1を厚さ50 nmに蒸着して光反射層とした。

こうして得られた記録媒体の800 nmにおける反射率および透過率はそれぞれ38%および3%であつた。

この記録媒体に、実施例1と同様にして信号を記録したところ記録閾値0.4 nJ/ピットで直径1.4 μmのピットが形成された。

実施例 16

ガラス基板に、光重合性のメタクリル酸メチルモノマーを塗布し紫外線照射によつて硬化させ下引き層を得た。

この基板に、6,15-ビス(4-アミノフェニルチオ)インダンスレンを厚さ100 nmに蒸着

して光吸収層を得た。さらに、この上にTeを厚さ50 nmに蒸着して光反射層とした。

このようにして得られた記録媒体の800 nmにおける反射率および透過率は、それぞれ42%および4%であつた。

この記録媒体に実施例1と同様にして情報を記録したところ、記録閾値0.4 nJ/ピットで直径1.4 μmのピットが形成された。

実施例 17

実施例16で得られた記録媒体上に、B10を厚さ500 nmに蒸着して保護層とした。

実施例1と同様にして信号を記録したところ、記録閾値0.7 nJ/ピットで直径1.2 μmのピットが形成された。

本発明で使用するその他の低融点金属またはブロンズ光沢をもつ色素あるいはアントラキノ誘導体について、上記実施例に記載した方法

特開昭58-224448 (9)

と同様にして光記録用媒体を作成し情報を記録したところ同様の特性が得られた。

上述のようにして構成された本発明の光記録用媒体は半導体レーザーの波長域に吸収を有し、安定性が高くしかも長期間の情報保存にすぐれた効果を奏するものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図ないし第5図は本発明の光学的情報記録媒体の構成を示す概念図である。

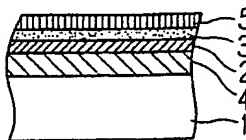
1…基板、2…反射層、3…吸収層、4…下引き層、5…保護層、6…スペーサー。

特許出願人 株式会社 リ コ

代理人 弁理士 山下 白



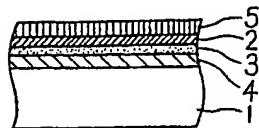
第1図



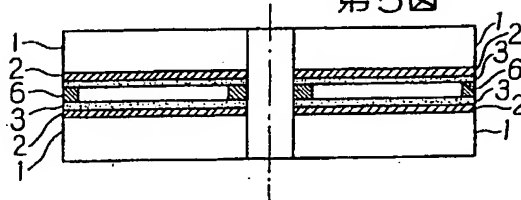
第2図



第3図



第4図



第5図